

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-97244

(P2002-97244A)

(43)公開日 平成14年4月2日(2002.4.2)

(51)Int.Cl.⁷

C 0 8 G 18/02
18/16

識別記号

F I

テマコード(参考)

C 0 8 G 18/02
18/16

Z 4 J 0 3 4

審査請求 未請求 請求項の数3 O.L (全 5 頁)

(21)出願番号

特願2000-285701(P2000-285701)

(22)出願日

平成12年9月20日(2000.9.20)

(71)出願人 000230135

日本ポリウレタン工業株式会社
東京都港区芝四丁目1番23号

(72)発明者 伊藤 正吾

神奈川県横浜市港北区綱島東3-5-37

(72)発明者 片岡 良純

東京都大田区中央2-17-6

(72)発明者 池本 満成

神奈川県横浜市保土ヶ谷区狩場町302-56

(72)発明者 笹原 俊昭

神奈川県横浜市瀬谷区本郷3-34-27

Fターム(参考) 4J034 AA01 BA02 CA01 CA04 CA05

HA07 HC03 HC12 HC17 HC22

KA01 KD02 KD12

(54)【発明の名称】 イソシアヌレート基含有ポリイソシアネートの製造方法

(57)【要約】

【課題】 生産性の優れたイソシアヌレート基含有ポリイソシアネートの製造方法を提供する。

【解決手段】 イソシアヌレート化反応の助触媒にアスコルビン酸を用いた、イソシアヌレート基含有ポリイソシアネートの製造方法により解決する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機ジイソシアネートを、触媒及び助触媒の存在下でイソシアヌレート化反応を行う製造方法であって、助触媒にアスコルビン酸を用いることを特徴とする、イソシアヌレート基含有ポリイソシアネートの製造方法。

【請求項2】 有機ジイソシアネート及びポリオールを、触媒及び助触媒の存在下で、ウレタン化反応とイソシアヌレート化反応を並行して行う製造方法であって、助触媒にアスコルビン酸を用いることを特徴とする、イソシアヌレート基含有ポリイソシアネートの製造方法。

【請求項3】 有機ジイソシアネートがヘキサメチレンジイソシアネートであることを特徴とする、請求項1又は2記載のイソシアヌレート基含有ポリイソシアネートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、イソシアヌレート基含有ポリイソシアネートの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】イソシアヌレート基含有ポリイソシアネート、特にヘキサメチレンジイソシアネートから得られるものは、耐候性、耐薬品性、耐摩耗性等に優れているため、塗料、インキ、接着剤等に使用されている。特に塗料として、自動車補修用や建築外装用等の分野では、主流となっている。

【0003】イソシアヌレート基含有ポリイソシアネートは、反応触媒、助触媒、反応停止剤等を含有しているものが多く、そのため着色や増粘等の問題がある。

【0004】この点を改良するために様々な検討がなされている。例えば、特開昭61-129173号公報は、有機亜リン酸エステルを助触媒として用いることが検討されている。特開平2-110123号公報は、尿素誘導基、チオ尿素誘導基を有する失活剤（反応停止剤）を用いることが検討されている。平07-138343号公報は反応停止剤にパーオキシカルボン酸を用いることが検討されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、イソシアヌレート化反応において、特定の助触媒を用いることで、生産性の優れたイソシアヌレート基含有ポリイソシアネートの製造方法を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は研究検討した結果、アスコルビン酸をイソシアヌレート化反応の助触媒に用いることにより、上記課題を解決できることを見いだし、本発明を完成させるに至った。

【0007】すなわち、本発明は以下の（1）～（3）に示されるものである。

（1）有機ジイソシアネートを、触媒及び助触媒の存在

10

下でイソシアヌレート化反応を行う製造方法であって、助触媒がアスコルビン酸を含有することを特徴とする、イソシアヌレート基含有ポリイソシアネートの製造方法。

【0008】（2）有機ジイソシアネート及びポリオールを、触媒及び助触媒の存在下で、ウレタン化反応とイソシアヌレート化反応を並行して行う製造方法であって、助触媒がアスコルビン酸を含有することを特徴とする、イソシアヌレート基含有ポリイソシアネートの製造方法。

【0009】（3）有機ジイソシアネートがヘキサメチレンジイソシアネートであることを特徴とする、前記（1）又は（2）のイソシアヌレート基含有ポリイソシアネートの製造方法。

【0010】最初に本発明に使用される原料等について述べる。本発明は、イソシアヌレート化反応の助触媒にアスコルビン酸を使用することを特徴とするものである。アスコルビン酸は、通常の助触媒として用いられるフェノールや有機亜リン酸エステルと比較すると、人体に対する毒性が非常に小さいので、本発明は作業環境が良好である。このアスコルビン酸をイソシアヌレート化反応の助触媒として使用すると、イソシアヌレート化の反応速度が増加することが判明した。このため、生産性に優れたイソシアヌレート基含有ポリイソシアネートの製造方法が提供できることになる。また、アスコルビン酸は、原料の有機ジイソシアネートや、生成物のイソシアヌレート基含有ポリイソシアネートへの溶解度が小さいため、反応生成物を済過することで、不純物の少ないイソシアヌレート基含有ポリイソシアネートが得られる。

20

また、原料の有機ジイソシアネートが液相であり、助触媒のアスコルビン酸が固相であるので、原料有機ジイソシアネートの助触媒の接触時間が非常に短いため、着色の少ないイソシアヌレート基含有ポリイソシアネートが得られる。なお、アスコルビン酸は、通常発酵工業的に生産されるので、L-アスコルビン酸が入手しやすいので好ましい。

30

【0011】本発明では助触媒として、アスコルビン酸以外の公知の助触媒、例えば、フェノール、ハイドロキノン等のフェノール性水酸基含有化合物、メタノール、エチレングリコール等のアルコール性水酸基含有化合物、亜磷酸ジエチル等の有機亜リン酸エステル、磷酸トリエチル等の有機リン酸エステル、ジブチルスズジラウレート等のジアルキルスズ化合物、フェニルグリシジルエーテル等のエポキシ化合物、ウレタン基含有化合物等を併用することができる。

40

【0012】アスコルビン酸（ア）と、アスコルビン酸以外の化合物（イ）の質量比率は、（ア）：（イ）=100:0~5:95が好ましい。

50

【0013】本発明に使用される有機ジイソシアネートとしては、4,4'ジフェニルメタンジイソシアネ

ト、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4-トルエンジイソシアネート、2, 6-トルエンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、2-ニトロジフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、2, 2'-ジフェニルプロパン-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメチルジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルプロパンジイソシアネート、o-フェニレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、1, 4-ナフタレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシジフェニル-4, 4'-ジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ヘプタメチレンジイソシアネート、オクタメチレンジイソニアート、デカメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、o-キシレンジイソシアネート、m-キシレンジイソシアネート、p-キシレンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート等の芳香脂肪族ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水素添加トルエンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート、水素添加キシレンジイソシアネート、水素添加テトラメチルキシレンジイソシアネート等の1種又は2種以上の混合物が挙げられる。本発明においては、得られるポリイソシアネートを塗料として用いた場合、塗膜の耐候性や柔軟性等を考慮すると脂肪族ジイソシアネートが好ましく、特にヘキサメチレンジイソシアネートが好ましい。

【0014】ポリオールを用いる場合、得られるポリイソシアネートを塗料として用いたときに、塗膜強度等を考慮すると、その分子量は500以下、特に450以下の低分子ポリオールが好ましい。この低分子ポリオールとしては、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、ネオベンチルグリコール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2-エチル-2-n-ブチル-1, 3-プロパンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、あるいはビスフェノールAのエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイド付加物、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール等の1種又は2種以上の混合物が挙げられる。本発明においては、得られるポリイソシアネートを塗料として用いた場合、他樹脂(主剤)との相溶性や塗膜の鮮映性等を考慮すると、側鎖ア

ルキル基を有する低分子ジオールが好ましく、特に1, 3-ブタンジオール、ネオベンチルグリコール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-エチル-2-n-ブチル-1, 3-プロパンジオール、2-エチル-2-n-ブチル-1, 3-プロパンジオールが好ましい。

【0015】本発明においては、平均官能基数、相溶性、反応性等を調整するために1官能の化合物を併用してもよい。この1官能の化合物としては、メタノール、エタノール、プロパノール、2-エチル-ヘキサノール、ベンジルアルコール等の低分子モノアルコール、メトキシボリ(オキシエチレン)グリコール、リソノレン酸アルキルエステル等の高分子モノオール、エチルアミン、ジエチルアミン、ブチルアミン、ジブチルアミン等のモノアミン、ブチルイソシアネート、フェニルイソシアネート、シクロヘキシリイソシアネート等のモノイソシアネートが挙げられる。これらは単独又は2種以上使用してもよい。また、この1官能化合物の反応時期は、イソシアヌレート化反応の前でも後でもよく、粘度やイソシアヌレート化の程度により適宜選択すればよい。

【0016】本発明に使用されるイソシアヌレート化触媒としては、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド、テトラエチルアンモニウムハイドロオキサイド、テトラブチルアンモニウムハイドロオキサイド等のテトラアルキルアンモニウムハイドロオキサイド、酢酸テトラメチルアンモニウム塩、酢酸テトラエチルアンモニウム塩、酢酸テラブチルアンモニウム塩等の有機弱酸塩、トリメチルヒドロキシプロピルアンモニウムハイドロオキサイド、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムハイドロオキサイド、トリエチルヒドロキシプロピルアンモニウムハイドロオキサイド、トリエチルヒドロキシエチルアンモニウムハイドロオキサイド等のトリアルキルヒドロキシキルアンモニウムハイドロオキサイド、酢酸トリメチルヒドロキシプロピルアンモニウム塩、酢酸トリメチルヒドロキシエチルアンモニウム塩、酢酸トリエチルヒドロキシプロピルアンモニウム塩、酢酸トリエチルヒドロキシエチルアンモニウム塩等の有機弱酸塩、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン等の三級アミン、酢酸、吉草酸、イソ吉草酸、カプロン酸、オクチル酸、ミリスチン酸等のアルキルカルボン酸の金属塩等の1種又は2種以上の混合物が挙げられる。

【0017】次に反応手順、反応条件等について述べる。本発明は、触媒及び助触媒の存在下で、有機ジイソシアネートをイソシアヌレート化させるものである。又は有機ジイソシアネート及び低分子ポリオールを、触媒及び助触媒の存在下で、ウレタン化反応とイソシアヌレート化反応を並行して行うものである。

【0018】すなわち、反応容器に有機ジイソシアネート、及び低分子ポリオールを使用する場合は低分子ポリオールを仕込む。このときの原料温度は、50°C以下が

好みしい。次いで、イソシアヌレート化触媒、助触媒を仕込み、加熱して、イソシアヌレート化反応を行う。なお、イソシアヌレート化触媒、助触媒の仕込み前に加熱するのが好ましく、この場合の温度は30～70°Cが好みしい。系中に低分子ポリオールが存在する場合は、ウレタン化反応も並行して行うことになる。イソシアヌレート化触媒の添加方法としては、一括仕込み、分割添加等が挙げられる。分割添加の場合、各触媒仕込量は、同量でも異なっていてもよい。

【0019】イソシアヌレート化触媒の使用量は、有機ジイソシアネートに対して、0.001～0.5質量%の範囲が好みしい。反応率（イソシアネート基の減少率）は40%以下、更には35%以下が好みしい。反応が進みすぎるとゲル化しやすくなり、目的とする形状のものが得られなくなる。このため、反応温度、添加量、添加方法等の反応条件を慎重に選択しなければならない。

【0020】助触媒の使用量は有機ジイソシアネートに対して、0.001～10質量%の範囲が好みしい。なお、通常のイソシアヌレート化触媒は系中に均一に分散（溶解）するが、アスコルビン酸は水溶性であるので、反応液にはほとんど溶解しないで、系中に分散することになる。

【0021】イソシアヌレート化反応時の温度は、通常0～90°Cが好みしく、特に30～70°Cが好みしい。反応は溶剤不存在下、又はポリウレタン工業に常用の不活性溶剤、例えばトルエン、キシレン等の芳香族系、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールブチルエーテルアセテート、エチル-3-エトキシプロピオネート等のグリコールエーテルエステル系の存在下、あるいは必要に応じて、反応温度では液状であるポリオール又はDOP（ジオクチルフタレート）等の可塑剤中において行うことができる。本発明においては、反応後の工程等を考慮すると、有機溶剤等は用いないほうが好みしい。

【0022】低分子ポリオールを用いる場合、反応時に公知のいわゆるウレタン化触媒を用いてもよい。具体的には、ジブチルチジラウレート、ジオクチルチジラウレート等の有機金属化合物や、トリエチレンジアミンやトリエチルアミン等の有機アミンやその塩等が挙げられる。

【0023】イソシアヌレート化反応は、反応停止剤を使用して上記触媒を不活性化して、反応を停止させることが好みしい。この反応停止剤としては、リン酸、亜リン酸、リン酸エチル、リン酸ジエチル等の酸性リン酸エステル、亜リン酸エチル、亜リン酸ジエチル等の酸性亜リン酸エステル、硫黄、塩酸、硝酸、硫酸、トルエンスルホン酸、トルエンスルホン酸エステル、過酸化ベンゾ

イル等の有機過酸化物、酢酸クロライド等の有機酸ハライド等が挙げられる。反応停止剤の使用量は、イソシアヌレート化触媒に対して、0.8～2当量が好みしい。【0024】イソシアヌレート化反応が終了したら、アスコルビン酸や浮遊物等を沪過して除去し、更に抽出や蒸留等の手段で遊離の有機ジイソシアネートを除去するのが好みしい。遊離の有機イソシアネートは、生成物中の含有量が各1質量%以下、更には各0.9質量%以下になるまで除去するほうが好みしい。回収した有機ジイソシアネートは再度使用して有効に活用できる。

【0025】また、本発明によって得られたイソシアヌレート基含有ポリイソシアネートの25°Cでの粘度は、500～5,000mPa·s（固体分100%換算時）が好みしく、特に1,000～3,000mPa·sが好みしい。また、イソシアネート基含量は10～35質量%（固体分100%換算時）が好みしく、特に15～30質量%が好みしい。更に、色数は3以下（ガードナー）が好みしく、特に2以下（ガードナー）が好みしい。

【0026】本発明によって得られたポリイソシアネートに、更に必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、顔料、染料、溶剤、難燃剤、加水分解防止剤、潤滑剤、可塑剤、充填剤、貯蔵安定剤等の添加剤を適宜配合することができる。

【0027】

【実施例】本発明について、実施例、比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。なお、実施例、比較例において、「%」は全て「質量%」を意味する。

【0028】実施例1

攪拌機、温度計、窒素シール管、冷却器のついた容量：2Lの反応器に、HD Iを993g、1,3-BDを3g、フェノールを0.4g、L-アスコルビン酸を0.1g仕込み、反応器内を窒素置換した。混合液の外観は、L-アスコルビン酸以外の原料は相溶した液にL-アスコルビン酸が分散した状態であった。次にイソ吉草酸カリウムのTHF溶液（10%）を0.2g仕込み、50°Cで7時間ウレタン化反応とイソシアヌレート化反応を並行して行った。その後、リン酸を0.02g加え、反応温度で1時間攪拌して、反応を停止させた。反応液を沪過してアスコルビン酸を除去した。この液のイソシアネート含量は32.5%であった。次いで、160°C、13.3Paで薄膜蒸留して、未反応のHD I、フェノール、THFを除去して、イソシアヌレート基含有ポリイソシアネートP-1を得た。P-1は淡黄色透明液体、イソシアネート含量は20.8%、25°Cの粘度は2,500mPa·s、遊離HD I含有量は0.3%、色数（カードナー）は1以下であった。

【0029】実施例2

実施例1と同様な反応器に、HD Iを1,000g、フ

エノールを0.4g、アスコルビン酸を0.1g仕込み、反応器内を窒素置換した。混合液の外観は、アスコルビン酸以外の原料は相溶した液にアスコルビン酸が分散した状態であった。次にイソ吉草酸カリウムのTHF溶液(10%)を0.2g仕込み、50°Cで5時間ウレタン化反応とイソシアヌレート化反応を並行して行った。その後、リン酸を0.02g加え、反応温度で1時間攪拌して、反応を停止させた。反応液を沪過してアスコルビン酸を除去した。この液のイソシアネート含量は38.5%であった。次いで、160°C、13.3Paで薄膜蒸留して、未反応のHDI、フェノール、THFを除去して、イソシアヌレート基含有ポリイソシアネートP-2を得た。P-2は淡黄色透明液体、イソシアネート含量は23.2%、25°Cの粘度は1,500mPa·s、遊離HDI含有量は0.2%、色数(カードナー)は1以下であった。

【0030】実施例3

実施例1と同様な反応器に、HDIを993g、1,3-BDを3g、アスコルビン酸を0.3g仕込み、反応器内を窒素置換した。混合液の外観は、アスコルビン酸以外の原料は相溶した液にアスコルビン酸が分散した状態であった。次にイソ吉草酸カリウムのTHF溶液(10%)を0.2g仕込み、50°Cで5時間ウレタン化反応とイソシアヌレート化反応を並行して行った。その後、リン酸を0.02g加え、反応温度で1時間攪拌して、反応を停止させた。反応液を沪過してアスコルビン酸を除去した。この液のイソシアネート含量は32.5%であった。次いで、160°C、13.3Paで薄膜蒸留して、未反応のHDI、THFを除去して、イソシアヌレート基含有ポリイソシアネートP-3を得た。P-3は淡黄色透明液体、イソシアネート含量は20.5%、25°Cの粘度は2,700mPa·s、遊離HDI含有量は0.4%、色数(カードナー)は1以下であった。

【0031】実施例4

実施例1と同様な反応器に、HDIを1,000g、アスコルビン酸を0.3g仕込み、反応器内を窒素置換した。混合液の外観は、アスコルビン酸以外の原料は相溶した液にアスコルビン酸が分散した状態であった。次にイソ吉草酸カリウムのTHF溶液(10%)を0.2g仕込み、50°Cで3時間ウレタン化反応とイソシアヌレート化反応を並行して行った。その後、リン酸を0.02g加え、反応温度で1時間攪拌して、反応を停止させた。反応液を沪過してアスコルビン酸を除去した。この

液のイソシアネート含量は39.0%であった。次いで、160°C、13.3Paで薄膜蒸留して、未反応のHDI、THFを除去して、イソシアヌレート基含有ポリイソシアネートP-4を得た。P-4は淡黄色透明液体、イソシアネート含量は23.5%、25°Cの粘度は1,400mPa·s、遊離HDI含有量は0.3%、色数(カードナー)は1以下であった。

【0032】比較例1

実施例1と同様な反応器に、HDIを993g、1,3-BDを3g、フェノールを0.9g仕込み、反応器内を窒素置換した。混合液の外観は、均一な溶液であった。次にイソ吉草酸カリウムのTHF溶液(10%)を0.4g仕込み、50°Cで16時間ウレタン化反応とイソシアヌレート化反応を並行して行った。その後、リン酸を0.04g加え、反応温度で1時間攪拌して、反応を停止させた。この液のイソシアネート含量は32.7%であった。次いで、160°C、13.3Paで薄膜蒸留して、未反応のHDI、フェノール、THFを除去して、イソシアヌレート基含有ポリイソシアネートP-5を得た。P-5は淡黄色透明液体、イソシアネート含量は20.7%、25°Cの粘度は2,300mPa·s、遊離HDI含有量は0.3%、色数(カードナー)は1-2であった。

【0033】実施例1~4、比較例1に用いた原料

HDI : ヘキサメチレンジイソシアネート

1,3-BD : 1,3-ブタンジオール

THF : テトラヒドロフラン

【0034】・色数は、JIS K5400に準じて測定した。

30 · 遊離HDI含量は、ガスクロマトグラフィにより測定した。

・得られたポリイソシアネートはFT-IRにより、全てイソシアヌレート基が生成しているのを確認した。

【0035】

【発明の効果】以上説明したとおり、アスコルビン酸を助触媒に用いることにより、生産性の優れたイソシアヌレート基含有ポリイソシアネートの製造方法を提供することができた。また、本発明によって得られたイソシアヌレート基含有ポリイソシアネートは、着色が少ないものであった。

【0036】本発明によって得られたポリイソシアネートは、塗料、接着剤、コーティング剤、エラストマー、改質剤、フォーム、シーリング材等に利用できる。